LD TREATMENT OF LIQUID FUEL (54) EQUIPMENT FOR MAGNETIC

(43) 10.1.1989 (19) JP (11) 1-6091 (A)

(21) Appl. No. 62-161219 (22) 30.6.1987

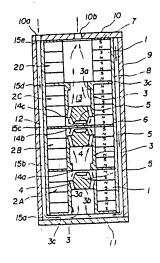
(71) TAKEO KAMEI (72) TAKEO KAMEI(1)

(51) Int. Cl4: C10G32/02

PURPOSE: To improve the combustion effect of a liquid fuel and reduce the generation of hazardous combustion products therefrom, by acting a magnetic field on the liquid fuel flowing through a channel under specified conditions

to improve the oil quality.

CONSTITUTION: First, a plural of ring-shaped permanent magnets 1 with one face representing N-pole and the other face S-pole are laminated so that the contact faces represent different kinds of pole with each other to form a magnet set 2. Thence, magnet units 2A-2D formed by fitting said set 2 with magnetic guide members 3a~3c are linked, through a magnetic guide 3 containing said members 3a~3c, so that facing surface represent the same kinds of pole with each other. Along with this, said magnet units 2A~2D are put in a case 9 as a magnetic material to form flow channels 12 and 13 for a liquid fuel, respectively between the inner part of each unit and the case 9 and the peripheral surface of said unit and the case 9. Using the equipment thus constructed, the objective magnetic field treatment of said liquid fuel is carried out.



(54) PRODUCTION OF METHANE-CONTAINING FUEL GAS FROM METHANOL

(11) 1-6092 (A)

(43) 10.1.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 62-160856 (22) 30.6.1987

(71) MITSUBISHI HEAVY IND LTD(1) (72) MAMORU TAMAI(4)

(51) Int. Cl⁴. C10L3/00

PURPOSE: To efficiently obtain the titled gas at low cost in a simple way in a compact reactor, by contact of methanol with a catalyst at high temperatures

using a shell-tube type reactor.

CONSTITUTION: The catalyst-packed tube side of a shell-tube type reactor is charged with methanol vapor, whereas a cooling medium is passed through the shell side to properly control the reaction temperature; also, the CO concentration is brought to ≤500ppm is the gas at the reactor outlet, thus obtaining the objective gas. A preferable mode is as follows: said reactor i.e. a methanol conversion reactor is divided into two sections; in the first section, a narrowsized tube as the catalyst-packing tube is used to enhance heat-removing effect, whereas, in the second section, a relatively large-sized tube is used to complete the conversion along with minimizing the pressure loss within the tube, also a heat exchanger is provided between the first and second sections to reduce the temperature of the resulting gas from the conversion, through the cooling medium, and the gas having thus brought to the proper temperature is fed to the second section.

(54) ELECTRICAL VISCOUS FLUID

(43) 10.1.1989 (19) JP (11) 1-6093 (A)

(21) Appl. No. 62-159809 (22) 29.6.1987

(71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) AKIO INOUE

(51) Int. Cl⁴. C10M171/00,C10M103/02,C10M103/04,C10M103/06,C10M107/02, C10M107/46,F16F9/10//C10N20:00,C10N20:06,C10N30:02,C10N40:14

PURPOSE: To obtain the titled fluid outstanding in heat resistance and long-term stability, suitable for use in valves, clutches, vibration devices, etc., by dispersing an oily medium with dielectric fine particles consisting of water-free electrically

conductive particles coated with electrical insulation thin film.

CONSTITUTION: The objective fluid can be obtained by dispersing (A) an oily medium outstanding in electrical insulation characteristics such as chlorinated disphenyl or butyl sebacate with (B) dielectric fine particles consisting of virtually water-free electrically conductive particles [e.g., of aluminum (alloy), carbon black, polythiophene, etc. based polymer, cupuric (cuprous) sulfide] coated with electrical insulation thin film $\leq 1\mu$ thick such as of polyvinylidene fluoride, wax or silica. The component B is pref. spherical particles with a size of 1μ ~several tenth μ ; in particular, in case a with a size of several μ are especially desirable.

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

[®] 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64-6093

⑤Int Cl.⁴ C 10 M 171/00 103/02 103/04 103/06	識別記号	庁内整理番号 2115-4H Z-7921-4H		❸公開	昭和64年(198	39)1月10日
107/02 107/46 F 16 F 9/10 / C 10 N 20:00 20:06 30:02 40:14		7369-3 J Z -8217-4H A -8217-4H	審査請求	未請求	発明の数 1	(全6頁)

匈発明の名称 電気粘性流体

②特 願 昭62-159809

②出 願 昭62(1987)6月29日

⑦ 明 者 井 上 昭 夫 ⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

②代理人 弁理士谷 義一

明 細 曹

1.発明の名称

電気粘性流体

2.特許請求の範囲

電気絶縁性に優れた油状媒体に誘電体微粒子を 分散せしめた電気粘性流体において、誘電体微粒 子が、その表面が厚さ1 μm 以下の電気絶縁性薄 膜で被覆された導電性粒子からなり、かつ、誘電 体微粒子が実質的に水を含有しないことを特徴と する電気粘性流体。

(以下、余白)

3.発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電圧制御により粘性を変化可能な電気粘性流体、特に水分を含有しない固体粒子を電気絶縁性油状媒体に分散させた流体であり、クラッチ・バルブ・ショックアブゾーバー等のアクチュエータとして利用される。

[従来の技術]

トランス油、スピンドル油、塩化パラフィン等の電気絶縁性油状媒体中に、含水させたシリカ、デンブン、セルロース等の含水固体微粒子を分散させた流体に外部電界をかけると流体の粘度が著しく増大する現象が見られる。この現象はウィンズロー効果として古くから知られており、クラッチ、パルブ、振動素子等への応用が1940年代から検討されてきた。

ウィンズロー効果を高める方法として、これまで多くの提案がなされてきた。例えば、含水させた強酸性あるいは強塩基性のイオン交換樹脂の含水微粒子を芳缶族カルボン酸の高級アルキルエス

テル中に分散させたもの(特開昭50-92278号)、また、ハロゲン化ジアリール化合物あるいはシリコーン系オイルに含水した親水性固体粒子を分散させたもの(特開昭58-501178 号あるいは特開昭61-44998号)が優れた電気粘性効果を示すことが知られている。

[発明が解決しようとする問題点]

従来提案されてきた電気粘性流体の殆んとは、 親水性の固体微粒子を含水させ、絶縁性の油状媒 体中に分散させたものである。水の存在によから を生じる。この分極電荷が静電引力により自由イオンの移動を起し分極 を生じる。この分極電荷が静電引力により直角 に電界方向の架橋を生じ、これが架橋と直角方向 の剪断力に対して抵抗となり、粘度を増大する。 所謂、電気二重層説に基づくものである。

ところで、このような含水微粒子を用いる従来 の電気粘性流体は、粒子内外への水の移行による 安定性の不足、高電圧印加による電極金属の溶解 など耐久性の不足、更には温度上昇するとイオン

[問題点を解決するための手段]

ウィンズロー効果が外部電界による微粒子表面 水の分極に基づくものであるとすれば、水の存在 なく微粒子表面に分極を生じさせる別の方法があ れば、前述の如き水の存在に基づく多くの問題を 有しない新しい電気粘性流体の可能性がある。

本発明に使用される導電体粒子としては、アル ミニウム、ニッケル、銅、錫、ケイ素、ジュラル 化が促進され電流が増大し一層温度が上昇するといった温度特性の低さの問題など、水の存在に帰因する多くの問題点のため、大きな応用が期待されているにもかかわらず実用化が阻まれている。

一方、このような水の存在に対し、強誘電性物質や半導体の粒子を含水粒子の代りに使用する試みも僅かではあるが提案されている。例えば、強誘電性物質であるチタン酸カルシウム粒子をナフテン系絶縁油中に分散させる方法 [J. Appl. Physics. 38 (1) 67 (1967)] 、あるいはポリ(アセンーキノン)等の有機半導体粒子を絶縁油中に分散させる方法 (特開昭61-216202 号) などであるが、これらはいずれも電気粘性効果が低かったり、電流量が高過ぎるなど実用には問題がある。

本発明は、上記のような問題点を解決した新しい実用的な電気粘性流体を提供するものである。

ミン、シルミン(アルミニウムーケイ素合金)な どの金属あるいは合金、カーボンブラック、黒鉛 などの炭素同素体、ポリチオフェン、ポリアセチ レン、ポリピロールなどをベースとした有機基電 性ポリマー、硫化銅、酸化インジウム、酸化第2 鉄、ホウ化チタン、ホウ化亜鉛、炭化タングステ ン、炭化亜鉛などの導電性金属化合物、過塩素酸 リチウム/炭酸エチレン/ポリアクリロニトリ ル、固体硫酸などの固体電解質などである。また これらの物質の混合体、あるいは非導電性物質、 例えば絶縁性合成高分子、セルロースなどとの。 複合体からなり導電性を有する物質も使用され得 る。いずれにしても粒子の電気抵抗として10⁴以 下、好ましくは10°以下【単位Ω・cmあるいは Ω]の電気抵抗を有する物質であれば基本的に使 用できる。

これらの粒子の形状は角のとがったものよりもできるだけ丸みを帯びた球状や楕円状のものがよく、特に球状が最も好ましい。粒径は 1 μm から数十μm が好ましく、特に粒径の小さい方が粒子

の沈降や摺動摩擦の防止の点から好ましい。しか し1 μ α 未満では粒子間の架橋形成が弱く好まし くない。粒径分布についてはできるだけ単分散に 近いものが安定な電気粘性特性を示し易い。

本発明に金属系物質を導電性粒子として使用す る場合、油状媒体との比重差から粒子が沈降し易 くなる。これを防止する方法として、比重の高い 油状媒体を使用する方法や中空状や多孔状あるい は独立気泡含有の粒子にする方法が挙げられる。 特に中空状は好ましい。また、数μπ程度の粒径 の粒子の使用も沈降防止に有効である。

次に電気絶縁性薄膜とは、導電性粒子の表面に 形成された有機および無機の電気絶縁性物質から なる薄膜であり、導電性粒子の表面にこの薄膜を 形成することにより電界下に置かれた導電性粒子 の表面に生じた分極電荷が、粒子間の接触で容易 に電荷の中和を起したり、電極間に導電路を形成 しスパークを伴った絶縁破壊を起したりすること を防止することができる。

このような目的に使用できる有機および無機の

預時は、二次粒子の発生をできるだけ防止するこ ` アセトンやアルコール等で置換されたり、あるい とも重要である。このような被覆方法としては、 工業ライブラリー25 "マイクロカブセル" (近藤 朝士著、日刊工業新聞社) に紹介された各種の方 法あるいは導電性薄膜の表面のみの選択的な 酸化、窒化などの化学的処理が好ましい方法とし て挙げられる。

導電性粒子表面にこれらの絶縁性薄膜を形成し たものは実用上、これらの界面にかなりの接着力 が必要となるが、このためには予め導電性粒子表 面を酸化、エッチングなどの化学的あるいは物理 的処理、カップリング剤、アンカーコート剤など の結合助剤の処理が有効な場合が多い。金属粒 子、例えばアルミニウム粒子やケイ素粒子を導電 性粒子として使用する場合、粒子表面を直接、酸 化、窒化などの化学的処理により絶縁膜を形成さ せる方法は、界面の接着性の問題もなく、均一な 膜を所望の厚さに形成させ得ることも比較的容易 で好ましい。

本発明で言う実質的に水を含有しない粒子とは

絶縁性物質としては、ポリファ化ピニリデン、ポ リイミド, ポリアミド, ポリアクリロニトリルな どの有機合成高分子、ワックス、アスファルト、 ワニスなどの有機天然高分子、シリカ、アルミ ナ、水酸化アルミニウム、チタン酸パリウムなど の無機化合物などが代表例として挙げられる。一 般に体積あるいは表面電気抵抗が10°以上、好 ましくは101°以上(単位 [Ω·cm] あるいは [Ω])で、できるだけ絶縁破壊強度や誘電率の 高いものが好ましい。絶縁膜の厚さは、絶縁破壊 や電荷の中和を生じさせない限り、できるだけ薄ん い方が好ましく一般に1μα 未満で使用される。 粒子間のクーロン力は1μα以上では極めて小さ く、また逆に0.5 μα 以下では大きくなり易く 0.5 μ ω 以下では優れた電気粘性効果を得られ

絶縁性薄膜の形成には、溶液または粉体コーテ ィング、表面重合、蒸着、表面反応などの公知の 被覆方法が適用できる。絶縁性薄膜は粒子の表面 全体を均一な厚さで被覆することが好ましい。被

は、高温真空乾燥で除去されるような付着水を含 有しないということであり、具体的には、200 ℃ の加熱でカールフィッシャー水分測定をした際の 水分率が1%以下、一般には0.5%以下であり従 来の含水粒子系電気粘性流体では、この程度の粒 子含水率では、殆ど全く電気粘性効果を示さない 節囲の値である。

本発明に使用される油状媒体は従来の電気粘性 流体で使用されてきた。塩化ジフェニル,セパチ ン酸プチル、芳香族ポリカルポン酸高級アルコー ルエステル、ハロフェニルアルキルエーテル、ト ランス油,塩化パラフィン,フッ素系オイル,シ リコーン系オイルなどは勿論、電気絶縁性や電気 絶縁破壊強度が高く、化学的に安定で、分散微粒 子との比重差があまり大きくないものであれば、 基本的に使用可能である。

本発明の誘電体微粒子の油状媒体との混合体積 比率は1対99から50対50、好ましくは5対95から 40対60の範囲で選ばれる。混合された電気粘性流 体は、電気絶縁性をあまり低下しない範囲で分散 の安定性や防錆、酸化防止などの目的で添加剤を 使用することができる。

ところで、本発明の電気粘性流体は従来の含水 粒子系電気粘性流体とは全く異な次のような特 徴を有する。すなわち、後者は交流および前者はの 電圧印加に対し電気粘性効果を示すが、前者は発明 流では示すが、直流では殆んど示さない。本発明 の流体の電気粘性効果の発現機構については現り かでないが、従来の含水粒子系で提案されてはな ないないが、従来の含水粒子系で提案をあるなないなないないが、 粒子表面での誘電分散に関連するものと考えられる。

[作用]

本発明の電気粘性流体は従来のものの最大の欠点であった水の存在による長期安定性の不良や電極の腐触、更には電気粘性特性の温度による大きな変化などの問題を解決し、コンパクトで容易に電気制御できるパルブ、クラッチ、ショックアブゾーバーなど種々のエレクトロメカニカルアクチ

索雰囲気下で吸湿させることなく直ちに、乾燥したトリー 2 - エチルヘキシルトリメリテート(花王石鹼(株)・トリメックス T-08)に、20Vol %の粒子濃度に混合分散させ、剪断速度200sec⁻¹で、交流および直流の電圧印加時の電気粘性特性を評価した。

第1図に印加電圧、発生剪断応力および電流の 測定結果を示す。図中、曲線Aおよびaは、周波 数60Hzの交流を印加した時、印加電圧に対応して 発生した剪断応力および電流をそれぞれブロット したものである。曲線Bおよびbは、直流を印加 した時、印加電圧に対応して発生した剪断応力および電流をそれぞれブロットしたものである。 よび電流をそれぞれブロットしたものである。なお、本実施例の粒子の電気抵抗は8×10¹¹

第1図の結果より、本発明の電気粘性流体は直流では剪断応力および電流を殆んど発生させないが、交流では、充分な電気粘性効果を示すことがわかる。

実施例2

ュエーターの実現を可能とするものである。

[実施例]

以下、実施例をもって本発明をより詳細に説明する。本実施例での電気粘性特性は、同一中心軸をもつ内径40mmのシリンダーと外径38mmのロータの間隙(1.0mm)に封入された試料流体間に、所定速度の剪断をかけ、電圧を印加した際の発生剪断応力と電流を測定する方法により評価したものである。

実施例1

平均粒径20μm の球状アルミニウム粒子(米国 Valimet 社 H-3)を1%水酸化カルウム水溶液に入れ、室温で8時間ゆっくり授拌した。この粒子を充分水洗した後メタノール中に移し水をほぼ完全に置換し、続いて120 ℃で48時間真空乾燥した。この粒子は200 ℃および600 ℃加熱のカールフィッシャ水分測定および700 ℃まで昇温の外重量分析の結果から、遊離の水分は持たず、表面に水酸化アルミニウムの層が約0.25μm の厚さた燥

実施例1と同様の方法で表面処理し乾燥したアルミニウム粒子を更に窒素ガス中650 ℃に加熱し表面の水酸化アルミニウム層を酸化アルミニウム層に変化させた粒子を実施例1と同様に絶縁油(トリメックスT-08)に混合し、電気粘性特性を評価した。

比較のための従来の電気粘性流体として、含水させたセルロース粒子(旭化成工業(株)アピセル、含水率6.2 mt %)につき同様の混合流体を調合して、電気粘性効果を評価した。

第2図に、本実施例の電気粘性流体およびセルロース粒子を使用した従来例の電気粘性流体について、剪断速度200sec-1での、交流電圧印加時の電気粘性特性を示す。図中、曲線Cおよびでは、本実施例の電気粘性流体について、印加電圧に対応した剪断応力および電流をそれぞれブロットしたものである。なお、本実施例の粒子の電気抵抗は

 $3 \times 10^{12} \Omega \cdot cm \tau \delta \delta$.

第2図の結果より、第1図と同様に、本実施例の電気粘性流体は交流では剪断応力が大きく、充分な電気粘性効果を示すことがわかる。従来例においては、剪断応力は殆んど発生せず、充分な電気粘性効果を示してはいない。本実施例においても直流では実施例1と同様、殆んど剪断応力および電流の発生が見られなかった。実施例3

実施例2の電気粘性流体およびその従来例(セルロース)の電気粘性流体につき、室温から100 でまで変化させた電気粘性特性の温度依存性を測定し、第3図に示した。図中、曲線Eおよびeは、本実施例の電気粘性流体における剪断応力および電流の温度変化、曲線Fおよびfは、従来例における剪断応力および電流の温度変化を示す。なお測定は、剪断速度200sec-1で、3.0 KV/mmの交流電圧(60Hz)を印加し、2で/min の速度で昇温しながら行なった。

第3図より、実施例2の電気粘性流体は、温度

本実施例の電気粘性流体は、長時間粒子の沈降 もなく、また摺動摩耗に対しても優れた安定性を 示した。

実施例 5

スチレン84wt%, ジビニルベンゼン5wt%. カーボンブラック10wt%および過酸化ジベンゾイル1wt%の均一混合液を、5wt%ポリビニルアルコール水溶液中で激しく提拌しつつ80℃で重合し、平均粒径16μm. 電気抵抗1×10¹²Ω・cmのポリマーマイクロビーズを得た。

このポリマービーズ表面に、ジメチルアセトアミドに溶解したポリフッ化ビニリデンを流動気床 法で平均膜厚 0.15 μ m の厚さに被覆した。使用したポリフッ化ビニリデンおよび得られた被覆でイン なの電気抵抗は、それぞれ、 4 × 10 ¹³ および 6 × 10 ¹² Ω・cmであった。このビーズを実施例 4 で で の たフッ素系オイルにビーズ 濃度 3 0 V o 1 %と と た で った つ お 果、交流電圧印 加 3 K V / mm で 剪 断 応 元 の 結果、交流電圧印 加 3 K V / mm で 剪 断 応 元 の 結果、交流電圧印 加 3 K V / mm で 剪 断 応 元 で の 結果、交流電圧印 加 3 K V / mm で 剪 断 に 元 気 3 g/cm²、電流 2 m A を 得た。従って、優れた 電気

変化に対しても極めて安定な特性を示すことがわ かる。

実施例4

平均粒径 3 μα の粒状アルミニウム粒子の表面 をシランカップリング剤で処理した後、65℃のヘ プタン中に入れ高速攪拌しながら、過酸化シベン ゾイル 1 πt%を含むアクリロニトリルを徐々に滴 下し、アルミニウム粒子表面にポリアクリロニト リルの被膜を形成させた。顕微鏡観察および熱重 量分析の結果から、アルミニウム粒子はほぼ均一 にポリアクリロニトリルの層により被覆され、そ の被覆厚は約0.12μα と推算された。

この粒子をフッ素系オイル(Dupont社 KRYTOX 143AY)に粒子濃度20Vol %となるように分散させ、電気粘性特性を評価し、得られた結果を第4図に示す。図中、曲線Gおよびgは、本実施例の電気粘性流体について、印加電圧に対応した剪断応力および電流をそれぞれブロットしたものである。なお粒子の電気抵抗は2×10¹²Q・cmであった。

粘性効果を示すことがわかる。 なおポリフッ化ビニリデンの被覆膜厚を0.8 μm および1.1 μm にしたものの剪断応力はそれぞれ、4.1g/cm²および0.4g/cm²であった。なお、被覆膜厚が1.1 μm の試料は比較例である。

実施例 6

実施例1で用いた水酸化カリウム処理時間をかえ、それぞれ試料を合成し、それらの電気粘性特性を3.0KV/mmの交流電圧(60Hz)を印加し、得られた結果を第1表に示す。

第 1 表

処理時間 (h r)	4	2 4	4 8	7 2
絶縁膜厚 (μm)	0.12	0.45	0.91	1.3
剪断応力 (g/cm²)	6.2	4.7	3.1	0.6
電流(mA)	0.22	0.26	0.27	0.27

第1表に示した結果より処理時間、すなわち、

絶縁膜厚が剪断応力の発生に大きく関係し1 μ m 以上になると得られる剪断応力は著しく低くなる ことがわかる。なお処理時間が72hrの試料は比較 例であり、これも数 mt%の含水状態では直流電圧 印加に対しては、剪断応力の発生が見られた。

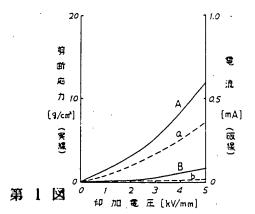
[発明の効果]

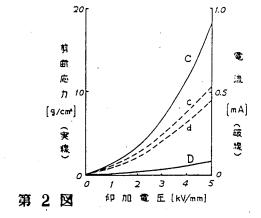
以上説明したように、本発明の電気粘性流体は、本質的に水を含有しないものであることから、高温度の使用にも耐え、また長期安定性もよく、バルブ、クラッチ、振動素子、振動吸収素子等のアクチュエーターにおいて、実用性の極めて高いものである。

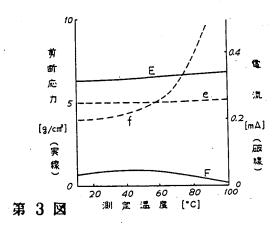
4.図面の簡単な説明

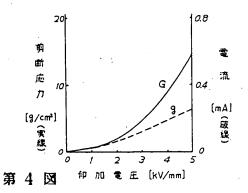
第1図、第2図および第4図は印加電圧と剪断 応力および電流の関係を示す図、

第3図は測定温度と剪断応力および電流の関係 を示す図である。









【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成6年(1994)5月10日

【公開番号】特開平1-6093

【公開日】平成1年(1989)1月10日

【年通号数】公開特許公報1-61

【出願番号】特願昭62-159809

【国際特許分類第5版】

C10M 171/00

9159-4H

103/02

Z 9159-4H

103/04

103/06

107/02

107/46

F16F 9/10

9240-3J

// C10N 20:00

Z 8217-4H

20:06

A 8217-4H

30:02

40:14

手 続 補 正 啓

平成5年8月26日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭62-159809号

2. 発明の名称

電気粘性流体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出顧人 旭化成工業株式会社

4. 代 理 人

〒107 東京都港区赤坂5丁目1番31号 第6セイコービル3階 電 話 (03)3589-1201 (代表)

(7748) 弁理士 谷

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細管

杂菱 茶



7. 補正の内容

- (1) 明細書第13頁第17行から第18行に「電流を殆んど発生させないが、」とあるのを「電流の発生が少ないが、」に補正する。
- (2) 同番第17頁第9行の「電気抵抗1×10^{1*}Ω·cm」とあるのを「電気抵抗1×10⁸Ω·cm」に 補正する。

以上